

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Eiichi TABEI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITION

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e). Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-118670	April 23, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

**C. Irvin McClelland**  
Registration Number 21,124

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  4月23日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-118670  
Application Number:

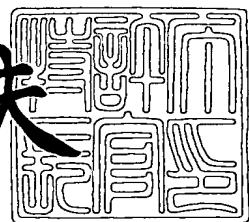
[ST. 10/C] :      [JP2003-118670]

出願人      信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2003年  8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P011370-0  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08L 83/07  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1番地 10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 田部井 栄一  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1番地 10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 宝田 充弘  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002060  
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6番 1号  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100084308  
【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3-6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩見谷 周志  
【電話番号】 03-3219-6741  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 043579  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性シリコーン樹脂組成物

【特許請求の範囲】

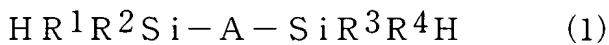
【請求項 1】

- (A) ケイ素原子に結合した水素原子少なくとも2個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、
- (B) ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物、および
- (C) ヒドロシリル化反応触媒  
を含む硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(A)成分が、下記一般式(1)：

【化1】



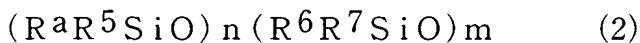
(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、独立に、水素原子、或いは、アルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の一価炭化水素基、および炭素原子数1～6のアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、Aは炭素原子数6～12の2価の芳香環含有炭化水素基である)

で表される芳香族系炭化水素化合物である請求項1に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(B)成分が、下記一般式(2)：

【化2】



(式中、Raは炭素原子数2～6のアルケニル基であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は独立に非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の一価炭化水素基であり、nは2～10、mは0～8の整数であり、かつn+mの和は3～10の整数である)

で表される環状シロキサン化合物である請求項1または2に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

**【請求項4】**

(D) ケイ素原子に結合したアルケニル基少なくとも2個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、  
 (E) ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物、および  
 (C) ヒドロシリル化反応触媒  
 を含む硬化性シリコーン樹脂組成物。

**【請求項5】**

前記(D)成分が、下記一般式(3)：

**【化3】**

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、独立に、炭素原子数2～6のアルケニル基であり、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は、独立に、非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の一価炭化水素基、および炭素原子数1～6のアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、Aは炭素原子数6～12の2価の芳香環含有炭化水素基である)  
 で表される芳香族系炭化水素化合物である請求項4に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

**【請求項6】**

前記(E)成分が、下記一般式(4)：

**【化4】**

(式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ および $R^{14}$ は、独立に、水素原子、またはアルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～12の一価炭化水素基であり、nは2～10、mは0～8の整数であり、かつn+mの和は3～10の整数である)  
 で表される環状シロキサン化合物である請求項4または5に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

**【請求項7】**

更に、(F1)ケイ素原子に結合したアルケニル基を有する網状オルガノポリシロキサンを含む、請求項1～6の何れか1項に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物

**【請求項 8】**

更に、(F2)ケイ素原子に結合した水素原子を有する網状オルガノポリシロキサンを含む、請求項1～6の何れか1項に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、光学材料用部材、電子材料用絶縁材またはコーティング用として有用な硬化性シリコーン樹脂組成物に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、光学材料用部材、特に発光ダイオード(LED)素子の封止材料としては、一般的にエポキシ樹脂が用いられている。また、シリコーン樹脂に関しても、LED素子のモールド部材等として用いること(特許文献1、特許文献2参照)、またカラーフィルター材料として用いること(特許文献3参照)が試みられているが、実際上の使用例は少ない。

**【0003】**

近年、白色LEDが注目される中で、これまで問題とされなかったエポキシ封止材の紫外線等による黄変や、小型化に伴う発熱量の増加によるクラック等の問題が発生しており対応が急務となっている。これらの対応策としては、分子中に多量のフェニル基を持つシリコーンレジン硬化物を用いることが検討されている。しかし、今後のLEDの光源としては、より短い波長の光線を生じるものが使用されるようになる傾向にあり、エポキシ封止材およびフェニル基含有シリコーンレジン封止材は短波長領域での光透過性が悪いため、短波長領域の光線を生じるLEDへの適用は問題があった。

**【0004】****【特許文献1】**

特開平10-228249号公報

**【特許文献2】**

特開平10-242513号公報

【特許文献3】

特開平2000-123981号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、光学材料用部材、電子材料用絶縁材またはコーティング用として有用な、硬度および強度が高く、さらに短波長領域での光透過性に優れた硬化物を与える硬化性シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意努力を行った結果、ケイ素原子に結合した水素原子またはアルケニル基を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物と、ケイ素原子に結合したアルケニル基または水素原子を有する環状シロキサン化合物とを組み合わせた、ヒドロシリル化反応により硬化するシリコーン樹脂組成物を用いることにより、上記特性を有する硬化物が得られることを見出し、この知見に基づき、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、第一に、

- (A) ケイ素原子に結合した水素原子少なくとも2個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、
- (B) ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物、および
- (C) ヒドロシリル化反応触媒

を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を提供する（以下、「第一発明」という）。

【0008】

更に、本発明は、第二に、

- (D) ケイ素原子に結合したアルケニル基少なくとも2個を、前記ケイ素原子が炭

化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、

(E) ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物、および

(C) ヒドロシリル化反応触媒

を含む硬化性シリコーン樹脂組成物を提供する（以下、「第二発明」という）。

### 【0009】

（なお、以下、ケイ素原子に結合した水素原子を「SiH基」ということがある。）

また、上記第一発明においては、上記芳香族系炭化水素化合物が有するケイ素原子に結合したアルケニル基中の $-CH=CH_2$ と、上記環状シロキサン化合物が有するSiH基とが、一方、上記第二発明においては、上記芳香族系炭化水素化合物が有するSiH基と、上記環状シロキサン化合物が有するケイ素原子に結合したアルケニル基中の $-CH=CH_2$ とが、当業者に周知のヒドロシリル化反応により付加し、ともに同一の連結構造を形成して、硬化物を与える点において、両者は同等のものである。）

### 【0010】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

### 【0011】

#### 第一発明

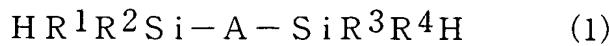
##### [(A)芳香族系炭化水素化合物]

(A)成分は、少なくとも2個のSiH基を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物である。

この(A)成分としては、下記一般式(1)：

### 【0012】

#### 【化5】



（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、独立に、水素原子、或いは、アルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～12、好ましくは1～6の一価炭化水

素基、および炭素原子数1～6、好ましくは1～4のアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、Aは炭素原子数6～12、好ましくは6～10の2価の芳香環含有炭化水素基である)

で表される化合物が好ましい。

### 【0013】

上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が（アルケニル基以外の）一価炭化水素基である場合としては、例えば、メチル基、エチル、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、sec-ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、o-, m-, p-トリル等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；およびこれらの基の1個以上の水素原子が、ハロゲン原子、シアノ基、エポキシ基含有基等で置換された、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基、2-シアノエチル基、3-グリシドキシプロピル基等が挙げられる。

### 【0014】

また、上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>がアルコキシ基である場合としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。

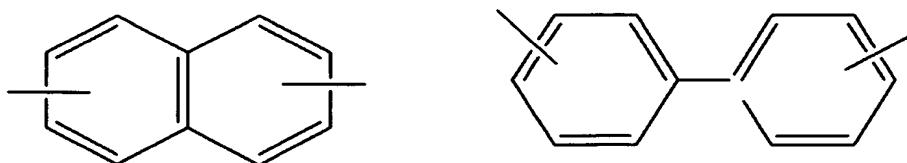
上記の中でも、上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>の全てがメチル基であるものが、工業的に製造することが容易であり、入手しやすいことから好ましい。

### 【0015】

上記Aの芳香環含有炭化水素基としては、例えば、o-, m-, p-フェニレン基、トリレン基、o-, m-, p-キシリレン基、下記式で表される2価のアリレン基等が挙げられる。

### 【0016】

#### 【化6】



## 【0017】

上記(A)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。なお、以下、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Ph」はフェニル基を、「-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-」はパラフェニレン基を、また「-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-」はメタフェニレン基を、意味する。

## 【0018】

HMe<sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>2</sub>H  
 HMe<sub>2</sub>Si-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMe<sub>2</sub>H  
 HM<sub>e</sub>PhSi-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMePhH  
 HM<sub>e</sub>PhSi-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMePhH  
 HP<sub>h</sub><sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiPh<sub>2</sub>H  
 HP<sub>h</sub><sub>2</sub>Si-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiPh<sub>2</sub>H  
 HM<sub>e</sub>EtSi-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMeEtH  
 HM<sub>e</sub>EtSi-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiMeEtH  
 H(MeO)<sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>H  
 H(MeO)<sub>2</sub>Si-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Si(OMe)<sub>2</sub>H  
 HMe<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>H  
 HMe<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMe<sub>2</sub>H  
 HM<sub>e</sub>PhSi-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMePhH  
 HM<sub>e</sub>PhSi-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiMePhH

また、この(A)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

## 【0019】

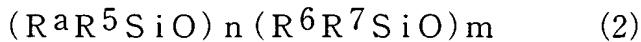
## [(B)環状シロキサン化合物]

(B)成分は、上記(A)成分とヒドロシリル化付応により付加し得る、ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物である。

この(B)成分としては、下記一般式(2)：

## 【0020】

## 【化7】



(式中、 $R^a$ は炭素原子数2～6、好ましくは2～3のアルケニル基であり、 $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は、独立に、非置換もしくは置換の炭素原子数1～12、好ましくは1～6の一価炭化水素基であり、 $n$ は2～10、 $m$ は0～8の整数であり、かつ $n+m$ の和は3～10、好ましくは3～6の整数である)  
で表される環状シロキサン化合物が好ましい。

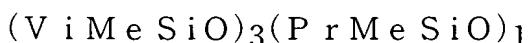
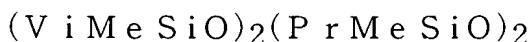
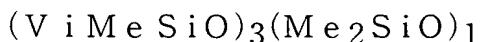
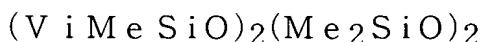
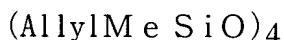
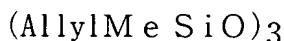
### 【0021】

上記 $R^a$ としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられ、中でもビニル基およびアリル基が好ましく、特にビニル基が好ましい。

上記 $R^5$ ～ $R^7$ としては、上記 $R^a$ と同じアルケニル基、および上記 $R^1$ ～ $R^4$ が一価炭化水素基である場合と同じ基が例示される。

### 【0022】

上記(B)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。なお、以下、「Vi」はビニル基を、「Allyl」はアリル基を、また、「Pr」は $n$ -プロピル基を意味する。



また、この(B)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

### 【0023】

第一発明の組成物中における(A)成分と(B)成分の含有量については、(B)成分の総量に基づき、(B)成分中に含有されるアルケニル基1モルに対する、(A)成分

中のSiH基が好ましくは0.5~2.0モル、より好ましくは0.8~1.5モルとなる量の(A)成分を用いるのがよい。

### 【0024】

#### [(C)ヒドロシリル化反応触媒]

(C)成分のヒドロシリル化反応触媒としては、従来から公知のものが全て使用することができる。具体例としては、例えば、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応生成物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスマスアセトアセテート等の白金系触媒；パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等の白金族金属系触媒が挙げられる。

なお、この(C)成分の配合量は、触媒としての有効量であればよく、特に制限されないが、(A)成分と(B)成分との合計重量に対して、白金族金属原子として、通常、1~500 ppm、特に2~100 ppm程度配合することが好ましい。

### 【0025】

#### 第二発明

#### [(D)芳香族系炭化水素化合物]

(D)成分は、ケイ素原子に結合したアルケニル基少なくとも2個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物である。

この(D)成分としては、下記一般式(3)：

### 【0026】

#### 【化8】



(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、独立に、炭素原子数2~6、好ましくは2~3のアルケニル基であり、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、独立に、非置換もしくは置換の炭素原子数1~12、好ましくは1~6の一価炭化水素基、および炭素原子数1~6、好ましくは1~4のアルコキシ基よりなる群から選ばれる基であり、Aは上記式(1)に関して定義と同じである)

で表される芳香族系炭化水素化合物が好ましい。

上記R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、上記式(2)に関して定義のR<sup>a</sup>と同じである。また、上記R<sup>8</sup>~R<sup>11</sup>としては、上記式(2)に関して定義のR<sup>a</sup>、および上記式(1)に関して定

義のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>（但し、水素原子である場合を除く）と同じ基が例示される。

### 【0027】

上記(D)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。

V i M e<sub>2</sub>Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiM e<sub>2</sub>V i  
 V i M e<sub>2</sub>Si-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiM e<sub>2</sub>V i  
 V i M e Ph Si-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiM e Ph V i  
 V i M e Ph Si-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SiM e Ph V i  
 V i M e<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiM e<sub>2</sub>V i  
 V i M e<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiM e<sub>2</sub>V i  
 V i M e Ph Si-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiM e Ph V i  
 V i M e Ph Si-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SiM e Ph V i  
 V i M e(MeO)-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)Me V i  
 V i M e(MeO)-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)Me V i  
 V i M e(EtO)-CH<sub>2</sub>-p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)Me V i  
 V i M e(EtO)-CH<sub>2</sub>-m-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)Me V i

また、この(D)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

### 【0028】

#### [(E)環状シロキサン化合物]

(E)成分は、上記(D)成分とヒドロシリル化付応により付加し得る、SiH基を少なくとも2個有する環状シロキサン化合物である。

この(E)成分としては、下記一般式(4)：

### 【0029】

#### 【化9】



(式中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、独立に、水素原子、またはアルケニル基以外の非置換もしくは置換の炭素原子数1～12、好ましくは1～6の一価炭化水素基であり、nは2～10、mは0～8の整数であり、かつn+mの和は3～10、好ま

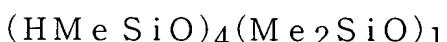
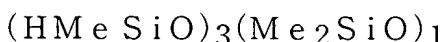
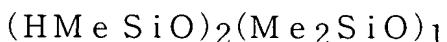
しくは3～6の整数である)

で表される環状シロキサン化合物が好ましい。

上記R<sup>12</sup>～R<sup>14</sup>は、上記式(1)に関して定義のR<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>（但し、アルコキシ基である場合を除く）と同じである。

### 【0030】

上記(E)成分の好適な具体例を、以下に示すが、これに限定されるものではない。



また、この(E)成分は1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

### 【0031】

第二発明の組成物中における(D)成分と(E)成分の含有量については、(D)成分の総量に基づき、(D)成分中に含有されるアルケニル基1モルに対する、(E)成分中のSiH基が好ましくは0.5～2.0モル、より好ましくは0.8～1.5モルとなる量の(E)成分を用いるのがよい。

### 【0032】

[(C)ヒドロシリル化反応触媒]

(C)成分のヒドロシリル化反応触媒については、上記と同じものが例示される。また、(D)成分と(E)成分との合計重量に対する(C)成分の好ましい配合量も上記と同様である。

### 【0033】

#### その他の配合成分

本発明の組成物に、上記(A)～(E)成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を配合することは任意である。

例えば、組成物の粘度、硬化物の硬度等を調整するために、ケイ素原子に結合

したアルケニル基またはSiH基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンもしくは網状オルガノポリシロキサン、非反応性の直鎖状もしくは環状ジオルガノポリシロキサン等を配合してもよい。

### 【0034】

中でも、ケイ素原子に結合したアルケニル基またはSiH基を有する単官能性構造単位と4官能性構造単位(SiO<sub>2</sub>)とから構成される網状オルガノポリシロキサンを配合すると、透明性が高く、耐候性も付与された硬化物が得られるので好ましい。

### 【0035】

上記第一発明において、(F1)ケイ素原子に結合したアルケニル基を有する網状オルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、上記(B)成分が有するアルケニル基との合計量が、上記(A)成分が有するSiH基の量との関係における上述した条件、即ち、アルケニル基1モルに対するSiH基が好ましくは0.5~2.0モル、より好ましくは0.8~1.5モルとなる量とすることがよい。また、(F2)SiH基を有する網状オルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、上記(A)成分が有するSiH基との合計量が、上記(B)成分が有するアルケニル基の量との関係における前記条件を満足する量とすることがよい。

### 【0036】

一方、上記第二発明において、(F1)ケイ素原子に結合したアルケニル基を有する網状オルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、上記(D)成分が有するアルケニル基との合計量が、上記(E)成分が有するSiH基の量との関係における上述した条件、即ち、アルケニル基1モルに対するSiH基が好ましくは0.5~2.0モル、より好ましくは0.8~1.5モルとなる量とすることがよい。また、(F2)SiH基を有する網状オルガノポリシロキサンを配合する場合、その配合量は、上記(E)成分が有するSiH基との合計量が、上記(D)成分が有するアルケニル基の量との関係における前記条件を満足する量とすることがよい。

### 【0037】

また、ポットライフを確保するために、1-エチニルシクロヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等の反応制御剤を配合することができる。更に、

透明性に影響を与えない範囲で、強度を向上させるためにヒュームドシリカ等の無機質充填剤を配合してもよいし、必要に応じて、染料、顔料、難燃剤等を配合してもよい。

なお、本発明組成物の硬化条件については、その量により異なり、特に制限されないが、通常、60～180℃、5～180分の条件とすることが好ましい。

### 【0038】

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

### 【0039】

#### 【実施例1】

(A)  $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{H}$  : 53重量部、  
 (B)  $(\text{ViMeSiO})_4$  : 47重量部 (なお、(A)SiH/(B)Vi (モル比) = 1.0) 、お  
よび

1-エチニルシクロヘキサノール : 0.03重量部

を均一に混合し、この混合物に、

(C) 白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として(A)と(B)との合計量に対  
して20 ppmとなる量

を添加しさらに均一に混合して組成物を得た。この組成物を、ガラス板で組んだ  
型の中に4mm厚になるように流し込み、150℃で2時間加熱して硬化物を得た。

### 【0040】

#### 【実施例2】

実施例1に記載の(A)成分および(B)成分に代えて、

(D)  $\text{ViMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4\text{-SiMe}_2\text{Vi}$  : 67重量部、および  
 (E)  $(\text{HMeSiO})_4$  : 33重量部 (なお、(E)SiH/(D)Vi (モル比) = 1.0)  
を用いること以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、硬化物を得た。

### 【0041】

#### 【実施例3】

実施例1に記載の(A)成分および(B)成分に代えて、

(A)  $\text{HMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2\text{H}$  : 23重量部、

(B)  $(\text{ViMeSiO})_4$  : 17重量部、および

(F1)組成式： $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{18}(\text{SiO}_2)_{25}$ で表される数

平均分子量 3600のシリコーンレジン：60重量部（なお、 $(\text{A})\text{SiH}/\{(B)+(F1)\}\text{Vi}$ （モル比）=1.0）

を用いること以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、硬化物を得た。

#### 【0042】

##### [実施例4]

実施例1に記載の(A)成分および(B)成分に代えて、

(D)  $\text{ViMe}_2\text{Si-p-C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2\text{Vi}$  : 33重量部、

(E)  $(\text{HMeSiO})_4$  : 7重量部、および

(F2)組成式： $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_5(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{15}(\text{SiO}_2)_{10}$ で表される数

平均分子量 2300のシリコーンレジン：60重量部（なお、 $\{(E)+(F2)\}\text{SiH}/(D)\text{Vi}$ （モル比）=1.0）

を用いること以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、硬化物を得た。

#### 【0043】

##### [比較例1]

$(\text{HMeSiO})_4$  : 41重量部、 $(\text{ViMeSiO})_4$  : 59重量部、および 1-エチニルシクロヘキサノール : 0.03重量部を均一に混合し、この混合物に白金-ビニルシロキサン錯体：白金金属原子として前記環状シロキサン化合物の合計量に対して20 ppmとなる量を添加し更に均一に混合して組成物を得た。この組成物を用いて、実施例1と同様にして硬化物を得た。

#### 【0044】

##### [比較例2]

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（商品名：ペルノックス ME-540、ペルノックス社製）を実施例1と同様にガラス板で組んだ型の中に4mm厚になるように流し込み、150°Cで8時間加熱して硬化物を得た。

#### 【0045】

##### [比較例3]

フェニルシリコーンレジン系硬化性組成物（商品名：X-34-1195、信越化学工業社製、フェニル基含有量：約50モル%）を実施例1と同様にガラス板で組んだ型の中に4mm厚になるように流し込み、150℃で8時間加熱して硬化物を得た。

### 【0046】

#### <性能評価手法>

上記各実施例および比較例で得られた硬化物について、下記手法に従い、性能を評価した。

##### 外観

各硬化物の外観を観察し、表1に記載した。

##### 硬度

ASTM D 2240に準じて、各硬化物の硬度（Shore D）を測定した。測定結果を表1に記載した。

##### 弾性率

4mm厚の各硬化物から、10mm×100mmの試験片を作製し、JIS K-66911に準じて、3点曲げ試験により、弾性率（MPa）を測定した。測定結果を表1に記載した。

### 【0047】

##### 光透過率

各硬化物の光透過率を分光光度計を用いて、測定波長：800、600、400nm、および350nm（紫外線領域）の4点について測定した。測定結果を表2に記載した。

### 【0048】

【表1】

項目	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
外観	無色透明						
硬度 (Shore D)	65	67	69	68	0	63	64
弾性率 (MPa)	1990	1900	1790	1690	0	1550	1520

【0049】

【表2】

波長(nm)	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
800	95%	95%	95%	95%	94%	96%	95%
600	95%	95%	95%	95%	94%	97%	95%
400	94%	94%	95%	95%	94%	92%	92%
350	88%	88%	89%	89%	89%	76%	84%

【0050】

## [評価]

比較例1の硬化物は、硬度等が測定できない程度に柔らかなものであった。また、比較例2および比較例3の硬化物に比較して、実施例の硬化物は、いずれも、硬度および弾性率に優れ、また、特に350 nm（紫外線領域）の短波長における光透過率においても優れていることが分かる。

【0051】

**【発明の効果】**

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、硬度および強度が高く、短波長領域の光線についても光透過率が高く、透明性に優れた硬化物を与えることができる。従って、発光ダイオード素子の保護、封止もしくは接着、波長変更もしくは調整またはレンズ等の用途に好適に使用できる。また、レンズ材料、光学材料用封止材、ディスプレイ材料等の各種の光学用材料、電子材料用絶縁材、更にはコーティング材料としても使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

硬度および強度が高く、さらに短波長領域での光透過性に優れる硬化物を与える、光学材料用部材、電子材料用絶縁材またはコーティング用として有用な硬化性シリコーン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】

(A) ケイ素原子に結合した水素原子少なくとも 2 個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、

(B) ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 2 個有する環状シロキサン化合物、および

(C) ヒドロシリル化反応触媒

を含む硬化性シリコーン樹脂組成物、或いは、

(D) ケイ素原子に結合したアルケニル基少なくとも 2 個を、前記ケイ素原子が炭化水素骨格に結合した状態で有する芳香族系炭化水素化合物、

(E) ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する環状シロキサン化合物、および

(C) ヒドロシリル化反応触媒

を含む硬化性シリコーン樹脂組成物。

【選択図】 なし

**認定・付加情報**

特許出願の番号 特願2003-118670  
受付番号 50300679284  
書類名 特許願  
担当官 第六担当上席 0095  
作成日 平成15年 4月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 4月23日

次頁無

出証特2003-3069062

特願2003-118670

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 变更  
氏 名 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
信越化学工業株式会社